

(51) 国際特許分類6 C07C 409/24, 407/00, C07D 313/04	A1	(11) 国際公開番号 WO99/14190 (43) 国際公開日 1999年3月25日(25.03.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/04135 (22) 国際出願日 1998年9月14日(14.09.98) (30) 優先権データ 特願平9/269354 1997年9月16日(16.09.97) JP 特願平10/54358 1998年2月19日(19.02.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松田洋和(MATSUDA, Hirokazu)[JP/JP] 〒739-0651 広島県大竹市玖波6-8-2 Hiroshima, (JP) 竹本悦夫(TAKEMOTO, Etsuo)[JP/JP] 〒739-0421 広島県佐伯郡大野町深江3-1-29 Hiroshima, (JP) (74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, ES, FR, GB, IT). 添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING EQUILIBRIUM PEROXY ACID AND PROCESS FOR PRODUCING LACTONE (54) 発明の名称 平衡過酸の調製方法およびラクトンの製造方法 (57) Abstract A process for preparing an equilibrium peroxy acid by the reaction of hydrogen peroxide with a carboxylic acid while removing the formed water in a reactive distillation device, the contents of the water and hydrogen peroxide in the acid being each 1.5 % by weight or less; and a process for producing a lactone by the reaction between the peroxy acid thus obtained and a cyclic ketone, which permits the selectivity of the lactone to be improved without lowering the activity of the ketone at an early stage of conversion. <div data-bbox="941 1239 1510 1911"><p>1 ... REBOILER 2 ... OLDERSHAW COLUMN 4 ... CONDENSER 5 ... UPPER-LAYER REFLUX 6 ... DECANTER 7 ... RECEIVER 8 ... OIL BATH</p><p>3 T. C. 4 コンデンサー 5 上層還流 6 デカンター 7 レシーバー 1 リボイラー 2 オルダークラム 8 オイルバス</p></div>		

(57)要約

本発明は、反応蒸留装置を用いて、水分を除去しながら過酸化水素とカルボン酸とを反応させるものであり、平衡過酸中の水分および過酸化水素が、いずれも1.5重量%以下である平衡過酸が得られる。

また、本発明は、上記方法で得られた平衡過酸と環状ケトンとを反応させるものである。本発明方法により環状ケトンの転化の初期活性を低下させずに、ラクトンの選択性を向上させることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール
AL アルバニア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SI スロヴェニア
AM アルメニア	FR フランス	LR リベリア	SK スロヴァキア
AT オーストリア	GA ガボン	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AU オーストラリア	GB 英国	LT リトアニア	SN セネガル
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SZ スワジランド
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	LV ラトヴィア	TD チャード
BB バルバドス	GH ガーナ	MC モナコ	TG トーゴ
BE ベルギー	GM ガンビア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BF ブルキナ・ファソ	GN ギニア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR トルコ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UA ウクライナ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	US 米国
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CH スイス	IN インド	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CI コートジボアール	IS アイスランド	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CM カメルーン	IT イタリア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CN 中国	JP 日本	PL ポーランド	
CU キューバ	KE ケニア	PT ポルトガル	
CY キプロス	KG キルギスタン	RO ルーマニア	
CZ チェッコ	KP 北朝鮮	RU ロシア	
DE ドイツ	KR 韓国	SD スーダン	
DK デンマーク	KZ カザフスタン	SE スウェーデン	
EE エストニア	LC セントルシア		

明 細 書

平衡過酸の調製方法およびラクトンの製造方法

技術の分野

本発明は平衡過酸の調製方法およびラクトンの製造方法に関する。さらに詳しくは、過酸化水素とカルボン酸から、反応蒸留装置を用いて、水分を除去しながら反応させることによって、水分、過酸化水素が、それぞれ1.5重量%以下である平衡過酸を調製する方法および反応蒸留装置を用いて水分を除去しながら反応させて得た平衡過酸と、環状ケトンとを反応させるラクトンの製造方法に関する。本発明のラクトン製造方法によれば、環状ケトンからラクトンへの転化の初期活性やラクトンの選択性が向上する。

背景技術

ラクトンのうち、例えばε-カプロラク톤は、ポリウレタン用のポリエステルポリオールや成形材料用のポリカプロラク톤等の重合体原料およびその他の用途をもつ化合物である。ε-カプロラク톤の代表的な製法としてシクロヘキサノンを経由して得る方法が知られており、このシクロヘキサノンの酸化法として、過酢酸等の有機過酸を酸化剤として用いる酸化法がある。

過酸化物の高濃度のものは、安定には存在せず、かつ危険性も高いので、過酸化物を反応に用いる際には、平衡過酸の形で用いられることが多い。ここでいう平衡過酸とは、生成物の過酸化物が、原料の過酸化水素およびカルボン酸と化学平衡関係にあり、過酸化物中に過酸化水素およびカルボン酸を含有する組成物を意味する。

この平衡過酸は、過酸化水素とカルボン酸とから調製する方法が一般的に知られている。

しかしながら、平衡過酸を酸化剤として反応に用いる場合、平衡過酸中に含まれる水分や過酸化水素によって反応生成物の選択率が低下することがある。例えば、平衡過酸を用いて、環状ケトンを経過して対応するラクトンを経合成する場合、平衡過酸に含まれる水分や過酸化水素が、環状ケトンからラクトンへの転化の初期活性やラクトンの選択性を低下させる原因となる。

一方、過酸化水素とカルボン酸の濃度を高くするほど、高濃度の過酸化物が生成することが、知られている。例えば、Kirk-Othmer Encyclopedia of Chem. Tech. 1st, Suppl. p. 622 (1957). によれば、90重量%の過酸化水素を、過酸化水素に対して1.5倍モル量の酢酸と混合して反応させることにより、過酢酸45重量%、酢酸35重量%、過酸化水素6重量%、水14重量%の平衡組成液が得られる。一方、50重量%の過酸化水素を、過酸化水素に対して2倍モル量の酢酸と混合して、反応させると、過酢酸23重量%、酢酸45重量%、過酸化水素7重量%、水25重量%の平衡組成液が得られることが報告されている。

これらの例からわかるように、高濃度の過酸化水素とカルボン酸とを反応させて平衡過酸を調製すると、平衡到達後には、生成する過酸化物と等モルの水が生成し、かつ、未反応過酸化水素も残存することになる。このため、50重量%以上の高濃度の過酸化水素を原料に使用しても、平衡組成液中の水は10重量%以上、過酸化水素も5重量%以上残存する。

また、Ullman's Enzyklopadie der technischen Chemie, 第3版, 第13巻, 254頁には、酢酸と過酸化水素とを、硫酸触媒の存在下で反応させる方法が報告されている。この方法によれば、過酢酸が40～42重量%のような高濃度のものが得られているが、水分および過酸化水素が、それぞれ10～14重量%、4～6重量%存在する。

また、過酸化水素と低級鎖式の酸の希薄溶液から平衡状態にある希薄溶液を調製する方法では、平衡に到達するのに要する時間が極めて長いので効率的でない。特表平5-504357号公報では、過酸化水素と低級鎖式の酸とを各々15～30%、25～70%という高い濃度で水性反応混合物中で接触させ、低級鎖式の過酸に富む反応混合物を急速に形成させ、その反応混合物を水および必要な量の低級鎖式の酸、および／または過酸化水素で希釈し、平衡状態にある希薄溶液を効率よく調製する方法が開示されている。この方法では、反応混合物中の水分および過酸化水素濃度がそれぞれ45%、27%であり、これを平衡状態の希薄溶液にするためにさらに水や過酸化水素を加え希釈することになる。

また、特開昭64-16760号公報では、過酸化水素と酢酸とを、硫酸の存在下に蒸留装置内で反応させ、かつ有機溶剤中に移行させることにより、過酢酸を製造する方法が開示されている。

特開平6-340617号公報では、過酸化水素、酢酸、水の混合比を工夫することにより、消防法の危険物に該当しない過酢酸組成物の調製法が開示されている。しかし、この場合も、最終の過酢酸混合物中には、水分が50重量%以上、過酸化水素も7重量%以上含まれる。

かかる現状より、本発明は、カルボン酸と過酸化水素から水分および過酸化水素の少ない平衡過酸を得る方法、環状ケトンからラクトンへの転化の初期活性やラクトンの選択性を向上させる、平衡過酸を酸化剤として環状ケトンを酸化して対応するラクトンを製造する方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者らは、平衡過酸に含まれる水分や過酸化水素を除去する方法について鋭意検討した結果、反応蒸留装置を用いて、水分を除去しながら反応させること

により、水分、過酸化水素が、いずれも 1.5 重量%以下にある平衡過酸を得ることができること、および得られた水分および過酸化水素の少ない平衡過酸を用いてラクトンを製造することにより環状ケトンからラクトンへの転化の初期活性やラクトンの選択性が向上することを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は次の通りである。

(1) 過酸化水素とカルボン酸とから平衡過酸を調製する方法において、反応蒸留装置を用いて、水分を除去しながら反応させることを特徴とする平衡過酸の調製方法。

(2) 反応蒸留装置が、蒸留塔を有することを特徴とする前記 (1) 記載の平衡過酸の調製方法。

(3) 反応蒸留装置が、理論段数 10 段～30 段のオルダーショウ型蒸留塔を有することを特徴とする前記 (1) 記載の平衡過酸の調製方法。

(4) 水分含有量が、1.5 重量%以下になるまで水分を除去しながら反応させることを特徴とする前記 (1) から (3) の何れかに記載の平衡過酸の調製方法。

(5) 過酸化水素の濃度が、1.5 重量%以下になるまで水分を除去しながら反応させることを特徴とする前記 (1) から (4) の何れかに記載の平衡過酸の調製方法。

(6) カルボン酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、酪酸および／または過安息香酸であることを特徴とする前記 (1) から (5) の何れかに記載の平衡過酸の調製方法。

(7) 平衡過酸と環状ケトンを反応させラクトンを製造する方法において、前記 (1) から (6) の何れかに記載の調製方法により得た平衡過酸と、環状ケトンを反応させることを特徴とするラクトンの製造方法。

(8) 環状ケトンが、環構成炭素数 3～12 の飽和炭素環モノケトンである前記 (7) 記載のラクトンの製造方法。

本発明によれば、水分および過酸化水素が少ない平衡過酸を得ることができる。また、本発明で得られる平衡過酸をラクトン合成反応の酸化剤として用いれば、水分および過酸化水素が少ないため、環状ケトンからラクトンへの転化の初期活性や選択性等を従来より向上させることができる等有利である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で平衡過酸を得るには、反応蒸留装置を用いる。反応蒸留装置を用いると、過酸化水素とカルボン酸とから平衡過酸を調製する際過酸を生成する段階で、過酸が平衡状態に達する前に水分を除去することができるので、水分および過酸化水素とともに 1.5 重量%以下という低濃度に抑えることが可能となる。

平衡過酸を得る際に使用する過酸化水素は、一般に市販されている濃度 3.5 ～ 6.5 重量%のもの（例えば約 3.5 重量%水溶液、約 5.0 重量%水溶液、約 6.0 重量%水溶液等）を使用できることが大きな特徴である。特に 5.0 ～ 6.0 重量%のものであることが好ましく、例えば約 6.0 重量%水溶液を使用することが好ましい。

本発明で使用するカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、酪酸、イソ酪酸、安息香酸等が用いられ、好ましくは酢酸、プロピオン酸が用いられる。本発明では、これらを単独でまたは2種以上を混合して使用することもできる。

過酸化水素とカルボン酸との仕込みモル比は、過酸化水素／カルボン酸＝0.05～1.5、好ましくは0.1～1.0、さらに好ましくは0.1～0.5である。0.05より低いと過酸化水素不足により平衡過酸が生成しない。1.5より高いと過酸化水素が最後まで残存し、過酸化水素を1.5重量%以下に抑え

ることができない。

また、本発明では、平衡過酸を得るに際し、共沸脱水のためにエントレーナを用いてもよく、例えばギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、トリフルオロ酢酸エチル、酪酸エチル、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、エチルベンゼン、1,4-ジオキサン、トルエン等をエントレーナとすることができ、好ましくは、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、エチルベンゼン等が用いられる。

用いるエントレーナの量は、カルボン酸のモル数の0.1～20倍モル、好ましくは0.2～10倍モル、さらに好ましくは0.3～5倍モルがよい。0.1倍モルより少ないと十分に水分を除去することができない。また、20倍モルより多いと必要以上に大きな反応装置を必要とすることになる。

本発明で使用する平衡過酸を得るために、過酸化水素やカルボン酸と共に触媒を使用することができる。

触媒としては、硫酸、リン酸等の鉱酸、パラトルエンスルホン酸、イオン交換樹脂等を用いることができ、好ましくはイオン交換樹脂が用いられるが、これに限定されるものではない。このようなイオン交換樹脂としては、強酸樹脂、強塩基樹脂、弱酸樹脂、弱塩基樹脂、キレート樹脂が挙げられ、好ましくは強酸樹脂が用いられる。

用いる触媒の量は、全液量の0.05～30重量%、好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.1～3重量%である。0.05重量%未満では平衡に達するまでに7日間以上を要する。また、30重量%を越えると、流下式薄膜蒸発器（以下、FFEという。）で完全に除去することが困難となる。

本発明に用いる反応蒸留装置の一例を、第1図に示す。

反応蒸留装置としては、反応槽（図中1：リボイラー）、反応槽上部に設けら

れた蒸留塔（図中 2：オルダーショウ）、コンデンサー 4 からなり、必要により液-液分離器付き還流装置（図中 6：デカンター）が設けられる。

反応槽には、過酸化水素水、カルボン酸、必要により触媒が装入される。蒸留塔は、棚段塔の他に充填塔でもよく、理論段数は、10～30段が好ましい。

コンデンサーは、留出する水を系外に除去するために用いられる。液-液分離器付き還流装置は、エントレーナを使用した場合に、共沸した水-エントレーナをコンデンサーで凝縮し、凝縮した液体を液-液分離器で水層とエントレーナ層に分離し、エントレーナ層は蒸留塔の頂部および／または反応槽に還流されるために用いられる。この様な蒸留装置として、例えばオルダーショウ型蒸留装置が使用できる。

反応蒸留は、回分、半回分または連続的に行うことができる。例えば、反応蒸留を連続的に行って得られた平衡過酸は、反応槽から連続的に抜き出され、環状ケトンと反応させて、連続的にラク톤を製造することができる。

本発明では、反応蒸留装置を用いて水分を除去しつつ平衡過酸を得ることを特徴とする。予め平衡過酸を得た後にエントレーナ等を導入し、F F Eまたはオルダーショウ型蒸留装置を用いて脱水する方法もあるが、この方法では水分および過酸化水素の含有量がともに 1.5 重量%以下である平衡過酸を調製することはできない。

平衡過酸を得るに際し、反応蒸留の塔底温度は、30～100℃、好ましくは 40～80℃である。塔底温度が 30℃より低いと十分な炊き上げ量を得ることができず、100℃を越えると反応が速すぎて危険を伴う。塔頂温度は、20～100℃、好ましくは 30～80℃にコントロールすることが望ましい。塔頂温度が 20℃より低いと水分、過酸化水素が塔内に 1.5 重量%を越えて残り、100℃を越えると生成した平衡過酸も留出してしまう。また、圧力は、蒸留初期

は600～670 torrのやや減圧の状態からスタートすることが好ましい。初期蒸留圧が600 torrより低いと急激に反応蒸留が起こってしまうため平衡過酸が得られない。また、670 torrより高いと平衡過酸の生成が遅くなる。最終的には、50～500 torr、好ましくは100～450 torr、さらに好ましくは150～400 torrにコントロールする。最終的な蒸留圧が50 torrより低いと生成した平衡過酸も留出してしまうし、500 torrより高いと水分、過酸化水素が塔内に1.5重量%を越えて残ってしまう。これらの条件下で、水分を除去しつつ平衡過酸を得ることができる。

本発明の方法では、原料、触媒、エントレーナの装入順序としては、(1)原料→(2)触媒→(3)エントレーナまたは(1)原料→(2)エントレーナ→(3)触媒とすることが好ましい。

本発明に係わるラクトンの製造方法では、水分含有量が1.5重量%以下または過酸化水素が1.5重量%以下の平衡過酸と環状ケトンとを反応させることが好ましい。特に、水分含有量および過酸化水素がともに1.5重量%以下の平衡過酸を使用することが好ましい。この範囲で、環状ケトンからラクトンの選択率を向上させることができるからである。

また、平衡過酸中の過酸と環状ケトンとの混合モル比は、好ましくは過酸/環状ケトン=0.1～2、より好ましくは0.2～1.5、特に好ましくは0.3～1.0である。この範囲で、環状ケトンからラクトンの選択率を向上させることができるからである。

反応温度は、25～50℃、好ましくは30～45℃、さらに好ましくは32～41℃がよい。反応温度が25℃より低くても、また50℃より高くてもラクトン選択率は70%以下と低くなる。反応圧力は、0.5～2 atm、好ましくは0.7～1.5 atm、さらに好ましくは0.8～1.2 atmがよい。反

応圧力が0.5 atmより低いと反応速度が極端に遅くなり、2 atmより高いと反応が高圧ガスの範囲に入り、設備費が高くなる。

平衡過酸と環状ケトンとの反応には触媒や溶媒を使用することができる。

溶媒としては、n-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、プソイドクメン等が挙げられ、好ましくはn-ヘキサン、シクロヘキサンが用いられる。溶媒量は反応器の許容容積の観点から平衡過酸と環状ケトンの合計100重量部に対し10～70重量部、好ましくは30～50重量部である。

触媒としては、硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸触媒や、イオン交換樹脂を用いることもできる。

本発明のラクTONの製造方法で使用する環状ケトンとしては、環構成炭素数3～12の飽和炭素環モノケトンであることが好ましく、例えば、シクロプロパノン、シクロテトラノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノン、シクロデカノン、シクロドデカノン等が挙げられる。

また、これらの飽和炭素環モノケトンは、環に炭素数1～3のアルキル基が置換していてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がある。環には環の炭素数の限度内で複数のアルキル基が置換でき、同一炭素原子に1または2のアルキル基が置換できる。具体的には、メチルシクロプロパノン、2-メチルシクロテトラノン等のメチルシクロテトラノン、2-エチルシクロテトラノン等のエチルシクロテトラノン、2-プロピルシクロテトラノン等のプロピルシクロテトラノン、2-メチルシクロペンタノン等のメチルシクロペンタノン、2-メチルシクロヘキサノン、3-メチルシクロヘキサノン、4-メチルシクロヘキサノン等のメチルシクロヘキサノン、2-メチルシクロオクタノン等のメチルシクロオクタノン、2-メチルシクロデカノン等のメチルシクロデカノン、2-メチルシクロドデカノン等のメチルシクロドデカノンが挙げられる。

また、導入される炭素数 1 ～ 3 のアルキル基は 1 つに限られず、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン等のシクロヘキサノンのトリメチル誘導体等も本発明で好ましく使用でき、更に複数のアルキル基は 3, 3-ジメチル-6-エチルシクロヘキサノン等のように異なってもよい。

本発明のラクトンの製造方法によれば、使用する環状ケトンに対応するラクトンとして、例えば、シクロプロパノンからは β -プロピオラクトンが、シクロテトラノンからは γ -ブチロラクトンが、2-メチルシクロテトラノンからは γ -バレロラクトンが、2-エチルシクロテトラノンからは γ -カプロラクトンが、2-プロピルシクロテトラノンからは γ -カプリロラクトンが、2-ウンデシルシクロテトラノンからは γ -パルミトラクトンが、シクロペンタノンからは δ -バレロラクトンが、2-メチルシクロペンタノンからは δ -カプロラクトンが、シクロヘキサノンからは ϵ -カプロラクトンが、2-エチルシクロヘキサノンからは ϵ -カプリロラクトンが、2-ヘキシルシクロヘキサノンからは ϵ -ラウロラクトン、その他上記例示の環状ケトンに対応するラクトンを製造することができる。

図面の簡単な説明

第 1 図は、過酸化水素とカルボン酸とから平衡過酸を得る反応蒸留装置の一例を示す概略図である。

- 1 : リボイラー
- 2 : オルダークョウ
- 3 : 温度計 (T. C.)
- 4 : コンデンサー
- 5 : 上層還流
- 6 : デカンター
- 7 : レシーバー

8 : オイルバス

実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[実施例 1]

プロピオン酸 370 g、60 重量%過酸化水素水溶液 94.5 g、強酸性であるイオン交換樹脂（ダウ社製の商品名 D o w e x - 5 0 W）2.1 g、エントレーナとしてプロピオン酸エチル 490 g を、径 40 mmΦ、30 段のオルダーシヨウ型蒸留塔を備えた反応蒸留装置に入れて混合し、塔底温度 71～75℃、塔頂温度 45～48℃、塔頂圧力 190～260 t o r r で 5 時間、反応蒸留操作を行なった。分留塔付き F F E で、塔頂圧力 50 t o r r、塔頂温度 72℃、還流比 0.3 で蒸留により、触媒を分離した後、平衡過酸 620 g を得た。得られた平衡過酸を組成分析した結果、過プロピオン酸濃度 18.8 重量%、水分 0.21 重量%、過酸化水素 0.23 重量%であり、水分、過酸化水素のいずれも極めて低かった。

[実施例 2]

酢酸 186 g、60 重量%過酸化水素水溶液 58.9 g、イオン交換樹脂 1.2 g およびエントレーナとして酢酸エチル 156 g を反応蒸留装置に入れて混合し、塔底温度 64～67℃、塔頂温度 41～45℃、圧力 250～300 t o r r で実施例 1 と同様に、6 時間反応蒸留操作を行なった。実施例 1 と同様に分留塔付き F F E で蒸留により触媒を除いた後、平衡過酸 260 g を得た。組成分析した結果、過酢酸濃度 17.6 重量%、水分 1.4 重量%、過酸化水素 1.2 重量%であり、水分、過酸化水素のいずれも 1.5 重量%以下であった。

[実施例 3]

実施例 2 のイオン交換樹脂を 5 倍量の 6.0 g にした以外は、実施例 2 と同様にして平衡過酸 2.55 g を調製した。組成分析の結果、過酢酸濃度 19.1 重量%、水分 1.3 重量%、過酸化水素 1.2 重量%であり、水分、過酸化水素のいずれも 1.5 重量%以下であった。

以下に比較例を示すが、いずれの場合も予め平衡過酸を調製した後に脱水操作を行なって平衡過酸を得た。

[比較例 1]

プロピオン酸 20.39 g、60 重量%過酸化水素水溶液 52.6 g、実施例 1 で用いたイオン交換樹脂 1.5 g を 3 リットルのフラスコに入れて 5 日間混合し、平衡過プロピオン酸を調製した。この平衡過プロピオン酸 1.73 g をエントレーナとして n-ヘキサン 1.73 g を用いて、塔底温度 61~64℃、塔頂温度 44~45℃、圧力 330~340 torr で脱水蒸留操作を行ない、1.35 g の平衡過プロピオン酸を得た。得られた平衡過プロピオン酸中の水分は 7.9 重量%、過酸化水素は 12.1 重量%、過プロピオン酸濃度は 17.1 重量%であった。

[比較例 2]

酢酸 27.81 g、60 重量%過酸化水素水溶液 52.6 g、実施例 1 で用いたイオン交換樹脂 1.5 g の 5 リットルのフラスコに入れて 5 日間混合し、平衡過酢酸を調製した。この平衡過酢酸 1.72 g を蒸留装置に入れて、エントレーナとして酢酸エチル 1.75 g を用いて、脱水蒸留操作を行ない、平衡過酢酸 1.18 g を得た。その結果、水分は 1.2 重量%と低かったが、過酸化水素は 3.3 重量%であった。このときの過酢酸濃度は 15.2 重量%であった。

以下に実施例 1~3 および比較例 1 および 2 で得られた平衡過酸と環状ケトン

であるシクロヘキサノンとを反応させて ϵ -カプロラク톤を合成した。

[実施例 4]

実施例 1 で得た平衡過酸を用い、反応温度 37℃、反応圧力 1 気圧の条件下、過プロピオン酸：シクロヘキサノン=0.6 : 1.0 の混合モル比になるように平衡過プロピオン酸とシクロヘキサノンとを反応させた。反応開始 1 時間後のシクロヘキサノン転化率は、54.8%であり、シクロヘキサノン基準の ϵ -カプロラク톤選択率は、91.7%であった。

[実施例 5]

実施例 2 で得た平衡過酸を用い、反応温度 37℃、反応圧力 1 気圧の条件下、過酢酸：シクロヘキサノン=0.6 : 1.0 の混合モル比になるように平衡過酢酸とシクロヘキサノンとを反応させた。反応開始 1 時間後のシクロヘキサノン転化率は、55.6%であり、シクロヘキサノン基準の ϵ -カプロラク톤選択率は、85.3%であった。

[実施例 6]

実施例 3 で得た平衡過酸を用い、反応温度 37℃、反応圧力 1 気圧の条件下、過酢酸：シクロヘキサノン=0.6 : 1.0 の混合モル比になるように平衡過酢酸とシクロヘキサノンとを反応させた。反応開始 1 時間後のシクロヘキサノン転化率は、57.2%となり、シクロヘキサノン基準の ϵ -カプロラク톤選択率は、78.2%であった。

[比較例 3]

比較例 1 で得た平衡プロピオン酸を用い、反応温度 37℃、反応圧力 1 気圧の条件下、過プロピオン酸：シクロヘキサノン=0.6 : 1.0 の混合モル比になるように平衡過プロピオン酸とシクロヘキサノンとを反応させた。反応開始 1 時

間後のシクロヘキサノン転化率は、53.2%であり、シクロヘキサノン基準のε-カプロラクトン選択率は、75.4%であった。

[比較例 4]

比較例 2 で得た平衡過酢酸を用い、反応温度 37℃、反応圧力 1 気圧の条件下、過酢酸：シクロヘキサノン = 0.6 : 1.0 の混合モル比になるように平衡過酢酸とシクロヘキサノンとを反応させた。反応開始 1 時間後のシクロヘキサノン転化率は 53.5% となり、シクロヘキサノン基準の ε-カプロラクトン選択率は、68.7% であった。

上記結果から、実施例 1～3 で調製した平衡過酸は、比較例 1～2 で調製した平衡過酸に比べ、シクロヘキサノンから ε-カプロラクトンへの転化の初期活性は高く、ε-カプロラクトンの選択性も優れていることが分かった。

産業上の利用可能性

本発明の方法では、反応蒸留装置を用いて、水分を除去しながら過酸化水素とカルボン酸とを反応させることにより、平衡過酸の水分および過酸化水素が、いずれも 1.5 重量%以下である平衡過酸を得ることができる。本発明により、反応蒸留装置を用いて水分を除去しながら過酸化水素とカルボン酸とを反応させて得た平衡過酸を酸化剤に用いて環状ケトンを経過すると、平衡過酸中の水分含有量および過酸化水素量は極めて少ないため、環状ケトンからラクトンへの初期活性や選択性を向上させることができる。

本発明方法によれば、平衡過酸と環状ラクトンとの反応で生成するカルボン酸は平衡過酸の製造に循環使用できるのでカルボン酸の副生がなく、輸送に法的規制を受ける過カルボン酸を生産地で生産するので立地に制約を受けない利点がある。

請 求 の 範 囲

1. 過酸化水素とカルボン酸とから平衡過酸を調製する方法において、反応蒸留装置を用いて、水分を除去しながら反応させることを特徴とする平衡過酸の調製方法。

2. 反応蒸留装置が、蒸留塔を有することを特徴とする請求項1記載の平衡過酸の調製方法。

3. 反応蒸留装置が、理論段数10段～30段のオルダーショウ型蒸留塔を有することを特徴とする請求項1記載の平衡過酸の調製方法。

4. 水分含有量が、1.5重量%以下になるまで水分を除去しながら反応させることを特徴とする請求項1から3の何れかに記載の平衡過酸の調製方法。

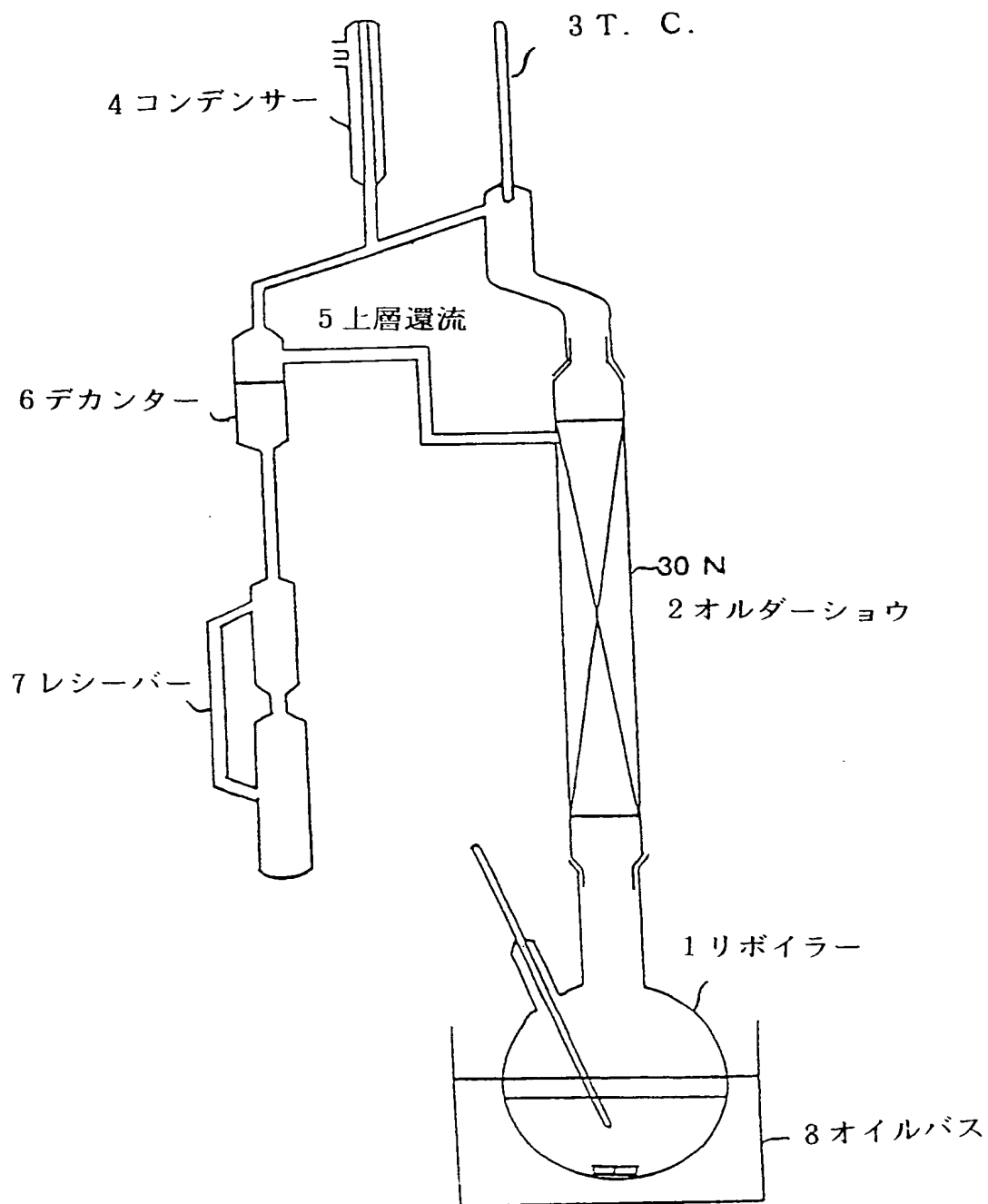
5. 過酸化水素濃度が、1.5重量%以下になるまで水分を除去しながら反応させることを特徴とする請求項1から4の何れかに記載の平衡過酸の調製方法。

6. カルボン酸が、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、酪酸および／または安息香酸であることを特徴とする請求項1から5の何れかに記載の平衡過酸の調製方法。

7. 平衡過酸と環状ケトンとを反応させラク톤を製造する方法において、請求項1から6の何れかに記載の調製方法により得た平衡過酸と、環状ケトンとを反応させることを特徴とするラク톤の製造方法。

8. 環状ケトンが、環構成炭素数3～12の飽和炭素環モノケトンである請求項7記載のラク톤の製造方法。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP98/04135

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C07C409/24, 407/00, C07D313/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C07C409/24, 407/00, C07D313/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 4-217952, A (Ube Industries, Ltd.), 7 August, 1992 (07. 08. 92), Pages 2 to 4 & EP, 448333, A1 & US, 5206425, A	1-8
X	JP, 63-159365, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 2 July, 1988 (02. 07. 88), Pages 1 to 3 (Family: none)	1-8
X	JP, 63-115857, A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 May, 1988 (20. 05. 88), Pages 1 to 3 (Family: none)	1-8
X	JP, 57-150681, A (C.U.K. Produits Chimiques Ugine Kuhlman), 17 September, 1982 (17. 09. 82), Pages 1 to 3 & EP, 59655, A1 & US, 4740603, A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
18 January, 1999 (18. 01. 99)

Date of mailing of the international search report
19 January, 1999 (19. 01. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP98/04135

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C07C409/24, 407/00, C07D313/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ C07C409/24, 407/00, C07D313/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 4-217952, A (宇部興産株式会社) 7. 8月. 1992 (07. 08. 92) 第2-4頁 & EP, 448333, A1 & US, 5206425, A	1-8
X	JP, 63-159365, A (三井東圧化学株式会社) 2. 7月. 1988 (02. 07. 88) 第1-3頁 (ファミリーなし)	1-8
X	JP, 63-115857, A (三井東圧化学株式会社) 20. 5月. 1988 (20. 05. 88) 第1-3頁 (ファミリーなし)	1-8
X	JP, 57-150681, A (ペ・セ・ユー・カ・ブ・ロデユイ・シク・ユジヌ・クルマン) 17. 9月. 1982 (17. 09. 82) 第1-3頁 & EP, 59655, A1 & US, 4740603, A	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 01. 99

国際調査報告の発送日

19.01.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3445